

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066600

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 03-224227

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 04.09.1991

(72)Inventor : TASHIRO NAMIIYUKI
TAKAYANAGI HITOSHI
SHINTO HIROKO

(54) CAPSULE TYPE TONER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the capsule type toner particles which do not contain a dispersion stabilizer and are dispersed with coloring agents uniformly in the particles by the simple process and to obtain desired characteristics (electrostatic chargeability, flow property, fixability, etc.) by easily controlling the grain sizes with the quantity of the bases to neutralize the acid groups, forming a grain size distribution to a normal distribution and using various kinds of anion type self-water dispersible resins.

CONSTITUTION: This capsule type toner is formed by including the coloring agents into the anion type self-water dispersible resins. This process for production of the capsule type toner consists of a 1st stage for mixing and dispersing both components consisting of, 100 parts anion type self-water dispersible resins and 2 to 150 parts coloring agents, a 2nd stage for forming the capsulated particles in an aq. medium by phase transition emulsification thereof and a 3rd stage for separating the formed capsule particles from the aq. medium and drying the particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3063269

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

- 1912 Chairman Tokuji Hayakawa sets up business as a metal worker in Tokyo.
- 1924 New plant constructed at site of present Sharp head office to replace original Tokyo plant destroyed in great Kanto Earthquake of 1923.
- 1925 Sharp succeeds in assembling Japan's first crystal radio set.
Radio broadcasting started in Japan.
- 1931 Sharp launches TV research. Initiates first step toward television in Japan.
- 1951 Japan's first television set manufactured with Sharp's advanced super-wave technology.
- 1960 Nara plant constructed as a base for producing electronic components and related industrial equipment in preparation for the electronic age. Mass-production of color television starts. Color television broadcasting starts in Japan.
- 1961 Central Research Laboratory completed. Serves as an impetus for the development of electronic technology.
- 1962 Sharp Electronics Corporation established in New Jersey as US subsidiary. Japan's first mass-production of microwave oven begins.
- 1964 World's first solid state electronic desk-top calculator "Compet" developed.
- 1966 World's first IC-applied electronic desk-top calculator developed. World's largest solar battery installed in unmanned lighthouse in Japan.
- 1968 Sharp Electronics (Europe) GmbH established in Hamburg.
- 1969 ELSI (Extra Large Scale Integration) developed for commercial application by Sharp through a technical tie-up with North American Rockwell.
Sharp Electronics (U.K.) Ltd. established in the United Kingdom.
- 1970 Construction of Sharp Advanced Development and Planning Center (ELSI plant, Central Research Laboratory, Training Center and Guest House) completed.
- 1974 PPC (Plain Paper Copier) "SF-710" put on sale.
Sharp Electronics of Canada Ltd. established in Canada.
- 1977 PPC "SF-730" with a single component toner and Pressure Fixing Process marketed.
- 1978 PPC "SF-810", capable of copying up to 11" x 17" or A3 size maximum at copying speed of 22 copies a minute (letter or A4 size), developed and marketed.

特許文献 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3063269号
(P3063269)

(45) 発行日 平成12年7月12日 (2000. 7. 12)

(24) 登録日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(51) Int.Cl.⁷G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

3 1 1

F I

G 0 3 G 9/08

3 1 1

3 2 1

3 8 1

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-224227

(22) 出願日 平成3年9月4日 (1991. 9. 4)

(65) 公開番号 特開平5-66600

(43) 公開日 平成5年3月19日 (1993. 3. 19)

審査請求日 平成10年7月6日 (1998. 7. 6)

(73) 特許権者 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田代 南征
千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6

(72) 発明者 高柳 均
千葉県佐倉市六崎田1550-2

(72) 発明者 新堂 宏子
千葉県佐倉市六崎54 サザンホワイト
102号

(74) 代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

審査官 福田 由紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセル型トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に着色剤を分散混合した後、該酸基を塩基により中和してなる着色剤混合物を調製する第一工程、次いで、かくして得られる着色剤混合物を転相乳化せしめることにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、しかる後、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を水媒体から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成ることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項2】 酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に着色剤を分散混合した後、該酸基を塩基により中和してなる着色剤混合物を調製する第一工程、次いで、かくして得られる着色剤混合物を転相乳化せしめることにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめ

る第二工程と、しかる後、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を水媒体から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成り、しかも、該転相乳化後において、中和された酸基を逆中和せしめることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法。

【請求項3】 酸基を有する樹脂が、酸基含有重合性単量体類、酸基含有重合性オリゴマー類、酸基を含有しない重合性単量体類、および酸基を含有しない重合性オリゴマー類よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物を用いて得られる共重合体であって、かつ、樹脂固形分の100g当たり20～500mg当量の酸基を有するものである、請求項1または2に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項4】 前記した酸基を有する樹脂が、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基および硫酸基よりなる群

(2)

3

から選ばれる、少なくとも1種の酸基を有するものである、請求項1、2または3に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項5】 前記した第一工程において、さらに、0.1～5重量部の帯電制御剤を添加せしめることから成る、請求項1または2に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項6】 前記した第一工程において、さらに、0.1～5重量部の離型剤を添加せしめることから成る、請求項1または2に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【請求項7】 前記した第一工程において、さらに、磁性粉を添加せしめることから成る、請求項1または2に記載のカプセル型トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカプセル型トナーの製造方法に関し、更に詳しくは、必須の成分として、酸基を有する樹脂と着色剤とを用いることによって得られる、着色剤が酸基を有する樹脂に内包されたカプセル型トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】静電潜像を可視像とするための粉体トナーは、着色剤と離型剤および帯電制御剤などの添加剤類とを、トナー用樹脂に、溶融混合によって分散せしめ、冷却後に、これを機械的に粉碎し、しかる後、分級せしめることにより得られるものが、一般的である。

【0003】しかしながら、このような方法で得られるトナーは、着色剤や離型剤の混合の不均一さから生ずる電気特性のバラツキとか、粒子形状が不定形であるための流動性の悪さ、就中、着色剤がカーボンのような導電性の場合のように、完全に樹脂で被覆し得ないための電気特性の不安定さとか、小粒径化を図る場合の収率の低さとか、さらには、着色剤添加量の限界の低さなどといった、好ましくない種々の問題を内包している。

【0004】また、トナーの調製に際しても、上述のような方法に従った場合には、溶融混練、そして粉碎に要する電気エネルギーの消費は多大である。今後の高解像度トナーとしては、5ミクロン(μm)なるレベルの小粒径化(現状は、10～15 μm である。)ならびに着色剤の高濃度化が、とくに必要となって来ているが、所詮、いわゆる粉碎法では対抗できないと言うのが、実状である。

【0005】上記した粉碎法以外の方法としても、各種の重合法による検討が為されて来ている。たとえば、特開昭57-53756号、特開昭59-161号および特開昭59-123851号公報には、懸濁重合法による方法が提案されている。

【0006】かかる懸濁重合法は、着色剤および添加剤などを単量体(モノマー)中に分散し、しかるのち、こ

4

れを懸濁安定剤の存在下に、水性媒体中で、高せん断下に重合せしめるというものであるが、これらの着色剤や添加剤などは、モノマーと必ずしも親和性を有するものではないし、しかも、モノマーのような低粘度のものに対して安定に混合分散せしめることも困難である。

【0007】そのために、時として、重合中に水相へ移行し、重合体粒子中に、着色剤や添加剤が存在しないという事態に陥ることすらあって、まさしく、意に添わないという欠点がある。

【0008】また、それとは逆に、重合中に着色剤が凝集し、着色剤のブロック物が生じて、不均一性が増長される羽目となることがある。とくに、カーボンの如き一次粒子の粒径の小さい着色剤は、かなり強固なる二次凝集体になっていることがあり、モノマー中への分散不良化を来し、ひいては、トナー粒子の帯電特性のバラツキや画像濃度のバラツキを拡大する処となって来る。

【0009】さらに、懸濁安定剤が粒子表面に存在して、除去が困難となり、その結果、流動性や帯電特性に悪影響を及ぼすこともある。勿論、場合によっては、懸濁安定剤を洗浄せしめることも可能ではあるけれども、コスト的に高くなるという問題点の存在は否めない。

【0010】別に、米国特許第3,391,082号明細書ならびに特開昭61-167955号、特開昭61-167956号および特開昭61-167957号公報には、乳化重合法による方法が提案されている。

【0011】乳化重合法も懸濁重合法と同様に、着色剤や添加剤とモノマーとの混合分散に問題があり、粒子内に均一に内包せしめることは困難である。さらに、分散安定剤を多量に使うために、電気特性や流動性への影響が大きいし、洗浄にもコストがかかる。

【0012】また、生成する粒子の径が小さいために、凝固剤との併用が必要であり、粒子径のコントロールの面でも問題が残る。特開昭61-249816号または特開昭63-100466号公報には、非水分散重合法による方法が提案されている。

【0013】かかる非水重合法は、生成する樹脂の溶解性パラメーター(SP値)よりも大きいSP値を有する有機溶剤に、着色剤、分散安定剤およびモノマーを添加して重合せしめたのちに、該有機溶剤を除去せしめるという方法ではあるが、本質的には、懸濁重合法と同様に、着色剤や添加剤を均一に粒子内に含有せしめることは困難である。

【0014】また、樹脂の組成、溶剤の種類、ならびに着色剤や添加剤などの種類に制約を受け、重合のコントロールが煩雑となる。さらに、分散安定剤を使用するために洗浄する場合には、やはり、コストが高くなるという問題点をも有している。

【0015】いわゆる粉碎法の改良として、種々の重合法による改良手段も提案されて来ているけれども、いずれも、モノマーと着色剤や添加剤などとを混合分散し

(3)

5

て重合を行う処から、粒子内に均一に着色剤や添加剤などを含ませることは困難を極めている。

【0016】また、分散安定剤の添加は不可欠であり、その添加による電気特性や流動性に与える影響は、まさしく、不可避のものである。しかも、かかる分散安定剤を洗浄しようとする、多大なるコストがかかるというように、従来は、重合法によっても、製造プロセスが煩雑になり、しかも、製造プロセスに起因する欠点を生じ、充分に、満足すべきトナーは得られない、というのが現状である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来技術に従う限りは、どうしても、製造プロセスの煩雑さから解放されず、着色剤が粒子内に均一に分散された、帯電特性、流動性ならびに定着性などの基本的特性が、悉く、満足されたトナーを得ることが出来ないというのが、実状であった。

【0018】しかるに、本発明者らは、上述したような粉砕法および重合法とは異なる、全く、斬新なるカプセル化手段を、すでに、特願平2-260025号明細書に提案している。

【0019】これは、疎水性の液体および／または固体物質を樹脂に包含させてなる微小カプセルを製造する際に、水媒体の作用下で、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の水準に自己分散する分散能を有する塩基により中和された酸基を有する樹脂を用いて微小カプセルを形成せしめ、それによって、水媒体中への微粒子化とカプセル壁の形成化とを、実質的に同時に行うという方法であり、カプセル化の手段として、分散安定剤を使用しないし、しかも、かかるカプセル型トナーを製造するに当たり、特別の装置を必要とはしないという長所を有している。

【0020】こうした、先に提案した発明においては、こうした斬新なるカプセル型トナーの用途に関し、何ら、具体的な樹脂の組成や製造方法について、記述してはなかった。

【0021】そのために、本発明の目的とする処は、先に提案したような手段を利用することによって、前述した如き粉砕法および重合法における問題点を解決するものであり、とくに、分散安定剤を使用しなくとも、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを、極めて簡便なるプロセスによって、調製する方法を提供することにある。

【0022】したがって、本発明が解決しようとする課題は、分散安定剤を使用せずに、極めて簡便なるプロセスによって、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを調製する方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、塩基により中和された

6

酸基を有する樹脂という特別の樹脂を用いることにより、分散安定剤を使用しなくとも、着色剤を粒子内に均一に内包したカプセル型トナーを、極めて簡便なるプロセスによって調製し得ることを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0024】すなわち、本発明上記課題を解決するために、酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に着色剤を分散混合した後、該酸基を塩基により中和してなる着色剤混合物を調製する第一工程、次いで、かくして得られる着色剤混合物を転相乳化せしめることにより、水媒体中にカプセル化された粒子を生成せしめる第二工程と、しかる後、前記水媒体中に生成したカプセル粒子を水媒体から分離し、乾燥せしめる第三工程とから成ることを特徴とする、カプセル型トナーの製造方法を提供する。

【0025】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、本発明において用いられる酸基を有する樹脂について説明する。

【0026】親水基となる酸基は、化学結合を通して樹脂中に導入されており、この酸基が塩基により中和されることで、水媒体中でアニオンとなり、親水性を呈する。

【0027】かかる酸基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基または硫酸基などである。かかる酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した有機連続相（O相）に、塩基を加えて中和した後、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の変換（いわゆる転相乳化）が行われて不連続相化し、樹脂が、水媒体中に粒子状に分散安定化される。

【0028】こうした特性を示す樹脂が、塩基により中和された酸基を有する樹脂である。

【0029】本発明においては、当該塩基により中和された酸基を有する樹脂がカプセル粒子を形成することになる。酸基を有する樹脂としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類とを、重合開始剤の存在下に、共重合せしめて得られるものなどが挙げられる。

【0030】こうした酸基含有重合性単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレートなどである。

【0031】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、

(4)

7

ｔ-ブチルスチレンもしくはクロルスチレンの如き、各種のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類；

【0032】アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎ-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ｎ-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ｎ-オクチル、アクリル酸デシルもしくはアクリル酸ドデシルの如き、各種のアクリル酸エステル類；

【0033】メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ｎ-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ-アミル、メタクリル酸ｎ-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ｎ-オクチル、メタクリル酸デシルもしくはメタクリル酸ドデシルの如き、各種のメタクリル酸エステル類；アクリル酸ヒドロキシエチルもしくはメタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き、各種のヒドロキシル基（水酸基）含有モノマー類；

【0034】またはN-メチロール（メタ）アクリルアミドもしくはN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のN-置換（メタ）アクリル系モノマー類などである。

【0035】かくして得られる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってもよい。さらに、かかる重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してよい。

【0036】上記した重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタンまたはビニル変性エポキシ化合物などが特に代表的なものである。

【0037】具体的には、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 α -テルピネン無水マレイン酸付加物、トリオールモノアリルエーテル、ペンタエリスリットジアリルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテルの如き、各種の化合物の重縮合ないしは付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0038】さらに、ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、たとえば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることによればよく、それによって、末端にカルボキシル基を有するものが得られるし、あるいは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0039】また、上記したビニル変性ウレタンとしては、たとえば、グリセリンモノアリルエーテルまたは1, 2-結合を含むブタジエンポリオール（の如き、各種のポリオールとイソシアネートとの付加重合などにより得られる。

【0040】あるいは、末端にイソシアネート基を有す

8

るウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応などによっても、ビニル結合が導入される。また、ジメチロールプロピオン酸などを、ポリオール成分として加えることによっても、ポリウレタン中に酸成分を導入せしめることが出来る。

【0041】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、たとえば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1, 000～4, 000なる範囲内のものが挙げられる。

【0042】また、ビニル変性エポキシ化合物としては、たとえば、末端エポキシ基と、アクリル酸もしくはメタクリル酸のカルボキシル基とを反応せしめればよく、これによっても、ビニル結合を導入せしめることが出来る。

【0043】さらに、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシジル基含有重合性単量体を付加せしめた、重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。

【0044】ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したようなものの中から選ばれる。

【0045】そのほかに、マクロモノマーとして市販されている、たとえば、東亜合成化学工業（株）製の、末端ビニル変性のオリゴマーもまた、使用することが出来る。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0046】この際の重合は、通常、重合開始剤を用いて行われる。かかる重合開始剤としては、勿論、通常のもので使用できるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととどめれば、過酸化ベンゾイル、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などである。

【0047】また、反応溶剤として特に代表的なもののみを例示するととどめれば、トルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などの、いわゆる不活性溶剤である。

【0048】好ましくは、後述する如き第三工程において、容易に脱溶剤され得るアセトン、メチルエチルケトンまたは酢酸エチルなどの、いわゆる低沸点溶剤の使用が適切である。

(5)

9

【0049】重合条件は、通常、50～150℃なる温度範囲で、窒素雰囲気下で行われるが、勿論、これのみに限定されるものではない。そして、得られる共重合体中の酸基の量としては、20～500mg当量/樹脂固形分の100gなる範囲内が適切である。

【0050】酸基の使用量が20mg当量/樹脂固形分の100gよりも少ない場合には、どうしても、100モル%以上を塩基で中和したとしても、得られる樹脂の親水性が不十分なために、転相乳化できなく、したがって、カプセル粒子を形成することが出来ない。

【0051】一方、500mg当量/樹脂固形分の100gよりも多い場合には、樹脂の親水性が高いために、水媒体中での粒子形成が不安定となる処から、この場合も好ましいものではない。

【0052】かくて、酸基の量が20～500mg当量/樹脂固形分の100gなる範囲内であれば、酸基の一部ないしは全部を、塩基で中和することによって、転相乳化せしめ、安定なるカプセル粒子を形成することが出来る。

【0053】また、塩基により中和された酸基を有する樹脂は、カプセル粒子となることから、酸基を有する樹脂は、カプセル壁として充分なるレベルの分子量を有するもの、通常、3,000～100,000なる範囲内、好ましくは、5,000～50,000なる範囲内の数平均分子量を有するものである。

【0054】分子量が3,000より小さい場合には、カプセル壁としての特性を充分に発揮し得ないことがあるので好ましくないし、一方、100,000より大きい場合には、粘度が高くなり過ぎて、後述する第一工程における着色剤の分散が不十分となるし、ひいては、第二工程における転相乳化時の増粘の度合い（粘度の上がり方）が大きくなり、その結果、粒径のコントロールとか、粒径の分布（粒度分布）などに影響を与えることになる処から、いずれの場合も好ましくない。

【0055】また、乾燥時の融着、あるいは、高温環境下でのブロッキングなどを防止するために、ガラス転移温度の高い樹脂の使用が望ましい。一方、熱定着性の面では、カプセル壁のガラス転移温度の低い樹脂の使用が望ましい処から、当該酸基を有する樹脂のガラス転移温度としては、30～80℃なる範囲内が適切である。

【0056】以上のような樹脂のほかにも、本発明で用いられる当該酸基を有する樹脂としては、ウレタン樹脂、たとえば、特公平1-287183号公報に示されるようなウレタン樹脂ディスパージョンであるとか、エポキシ樹脂、たとえば、特開昭53-1228号、55-3481号または55-9433号公報に記述されるような各種のエポキシ化合物などが挙げられる。

【0057】勿論、酸基を有する樹脂であれば、上述し、上掲したものに限定されない。本発明のカプセル型トナーの調製方法としては、まず、その第一工程におい

10

て、上述され、上掲されたような酸基を有する樹脂が用いられる。

【0058】この第一工程は、カプセル材となる酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に着色剤を分散せしめるものであるが、その分散化手段としては、ロールミルやサンドミルなどの、公知慣用の手段が適切であり、こうした諸々の手段によって微細分散化せしめればよい。

【0059】ここにおいて、本発明で用いられる着色剤としては、これまでに、トナー材料として用いられて来たような、染料や顔料などが用いられるが、それらのうちでも特に代表的なものをのみを例示するにとどめれば、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ハンザイエロー、ジスアゾイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、ベンガラ、リソールレッド、ピラゾロンレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、紺青、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニン、酸化チタンまたはカーボンブラックの如き、各種の顔料類ないしは油溶性の染料類などであるが、ただ、黒色系のトナーについては、磁性粉のみを以て当該着色剤の替わりとすることが出来る。

【0060】かかる磁性粉として特に代表的なものをのみを例示するにとどめれば、各種のフェライト、マグネタイトもしくはヘマタイトの如き、亜鉛、コバルト、ニッケルまたはマンガンの如き、各種の金属の合金ないしは化合物（単体それ自体の化合物）などである。

【0061】これらの磁性粉は、球状、キュービック状（立方体）、正八面体状あるいは針状などであってよく、粒径としては、0.1～0.5μmなる範囲内の平均粒子径が適切であり、勿論、樹脂溶液への良好なる分散能を有するように、表面処理を施したものでもよい。

【0062】従来の重合方法では、モノマー中に着色剤を微細に分散（微分散）せしめたのちに重合が行われるが、モノマーのように、低粘度のものに着色剤を安定に微分散せしめるのは、これまた、困難である。

【0063】それに加えて、重合を行っている途中での着色剤の凝集を防ぐこともまた、困難である。それゆえに、重合法による限りは、粒子内の着色剤の分散を均一にすることは、たとえ、分散安定剤を用いたとしても、極めて難しいと言える。

【0064】一方、本発明によれば、従来の分散技術を用いて、容易に、樹脂中に着色剤を微分散できることはもとより、着色剤の含有量にしても、たとえば、カーボンでは、30重量%というような量でも可能である。

【0065】さらに、この状態を維持したまま、第二工程により、粒子化とカプセル化とを、瞬時に達成できるように、粒子内の着色剤の分散は、均一に為されるという特徴を有するものである。

【0066】すなわち、第二工程は、第一工程で得た着

(6)

11

色剤混合物であって、着色剤を混合分散した酸基を有する樹脂溶液に塩基を加えて中和した着色剤混合物を、水媒体中への転相乳化を行う段階である。

【0067】着色剤を分散混合した酸基を有する樹脂は、塩基で中和された後に、水媒体を加えて行くことによって、W/OからO/Wへの樹脂相の変換が瞬時に行われ、水媒体中に着色剤を含有した粒子が生成する。

【0068】この場合に、着色剤は、樹脂に吸着されて粒子内部に取り込まれる。塩基で中和された酸基（親水部位）は、粒子表面に局在し、水媒体中で安定な形状を保つために使用される。

【0069】ところで、従来の重合法では、まず、粗カプセル単位粒子の形成化、つまり、未だにカプセルとはなっていないが、カプセルとなり得るような単位の粒子（壁材用の素原料を含有する場合もある。）と、引き続いて、カプセル壁の形成化との二つの工程からなるものであり、しかも、それぞれの工程が独立した形の、別々の工程として実行されていた。

【0070】これに対し、本発明においては、転相乳化を利用するので、上記した両工程によらず、全く瞬時にカプセルを形成できるという点に特徴がある。

【0071】そのために、着色剤の分散状態は、樹脂に微分散した状態が保たれ、言うまでもなく、この着色剤は粒子中に均一に分散することになる。しかも、乾燥粒子表面は、完全に樹脂で覆われるために、着色剤に起因する帯電特性のバラツキも解決される処となる。

【0072】次いで、本発明における第二工程には、カプセルの形成に加え、もう一つの重要な因子となる粒径のコントロールが含まれる。基本的には、酸基を有する樹脂中に含まれる酸基を中和する塩基の量でコントロールされる。

【0073】本発明の方法においては、適宜、塩基による中和量（中和に要する塩基の量）を、酸基の10～100モル%なる範囲内で変化させることによって、サブミクロン（1ミクロン未満）から3.0 μm までの粒径のものを、任意に、得ることが出来る。

【0074】この粒径のコントロールの容易さもまた、本発明の一つの特徴となるものである。高解像用トナーとして、5 μm 粒子レベルが要求されつつあるニーズにも、即、対応が可能である。

【0075】しかも、転相乳化過程において水媒体相と有機相が均一に混合される程度の適度のシェアをかけていれば、何らの特別な手段を講じることなく、正規分布を為すカプセル型トナー粒子が得られる。

【0076】ここで、転相までのシェアが弱すぎると、どうしても、粒度分布が広がるという傾向が見られる。また、シェアが過度に強すぎると、生成したトナー粒子が破壊され、凝集物や極めて微細な粒子が生じ、ひいては、分布が広がる。

【0077】本発明においては、瞬時にカプセル壁が形

12

成されるという面からすれば、より機械的な手法に近く、一方、相転換の面からすれば、物理化学的な手法に近く、したがって、本発明は、これらの両手法を融合した形のものであると見なすことが出来る。

【0078】本発明のカプセル型トナーは、正規分布をなして得られるものである処から、粒度分布を、さらに、揃えるために、分級するとしても、一部に限って、分級をすればよい。

【0079】かくして分級されたトナーは、第一工程に戻す形で加えて行くことで、溶媒に再溶解し、再利用も容易である。第三工程は、有機溶剤や水媒体を除き、粉末状のドライカプセル粒子を得るものである。

【0080】第二工程で得られたカプセル型トナー粒子は、水および有機溶剤なる媒体中に分散しているために、まず、減圧蒸留により、有機溶剤の除去を行う。かかる有機溶剤は、低沸点のものが容易に留去される処から好ましい。

【0081】次いで、吸引ろ過により、トナー粒子のウェットケーキを得たのち、ジェットミルなどで乾燥を行うか、あるいは、スプレードライヤーなどの公知慣用の方法により、粉末状のカプセル型トナー粒子を得ることが出来る。

【0082】本発明で得られるカプセル型トナー粒子は、塩基で中和された酸基が表面を覆っている処から、場合によっては、粒子間の相互作用により、乾燥工程で、凝集し融着する傾向が見られる。

【0083】このような問題は、第二工程でカプセル化を終了した後に、無機酸ないしは有機酸によって逆中和せしめて、酸に戻すことで解決される。すなわち、こうした逆中和による酸へのバック化で、水媒体中での安定性を失わせしめ、それによって、水媒体との分離を容易にし、しかも、粒子間の相互作用を失わせしめ、それによって、乾燥中での融着を防ぐというものである。

【0084】この場合に、ろ過法またはスプレードライ法などの、公知慣用の技術によって乾燥された粒子は、凝集も融着も、全く、認められない。また、帯電特性についても、高温高湿下での経時安定性に優れている処から、問題がない。

【0085】トナーのオフセット現象に対しては、必要に応じて、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックスまたはシリコン系化合物の如き、各種のワックス類を配合することによって、これを改善することが出来る。

【0086】本発明においては、第一工程における酸基を有する樹脂溶液と着色剤とを混合分散せしめる段階で、こうしたワックス類を添加し、着色剤と同様に、樹脂中に混合分散せしめることによって、粒子内に均一に分散し混合せしめることが可能である。

【0087】こうした添加剤の配合量としては、着色剤を含む樹脂固形分に対して、0.1～5重量%なる範囲

(7)

13

内が適切である。本発明においては、電荷制御剤を配合することまた、可能である。

【0088】添加方法としては、上記のワックス類と同様、第一工程において、着色剤と樹脂とを混合分散する段階で添加することにより、粒子内に取り込むことが出来る。これにより、所望の荷電特性（帯電特性）を与えるものである。すなわち、該電荷制御剤は、親水性の強い粒子表面へ取り込まれ、所望の荷電特性（帯電特性）を与えるものである。

【0089】電荷制御剤の配合量としては、着色剤を含む樹脂固形分に対して、0.1～5重量%なる範囲内が適切である。

メタクリル酸	22.5部
スチレン	227部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	33部
メタクリル酸メチル	37.5部
「パーブチル O」【日本油脂（株）製の過酸化触媒】	3部
メチルエチルケトン	12部

上記した混合物の滴下終了の1時間後に、「パーブチル O」の0.25部を、反応液に加え、さらに、その

ち2時間にして、「パーブチル O」の0.25部を加え、次いで、24時間のあいだ80℃に保持して反応を続行せしめた。

【0093】反応終了後、加熱残分が53.8%なる酸※

メタクリル酸	45部
スチレン	207部
アクリル酸-2-エチルヘキシル	33部
メタクリル酸メチル	15部
「パーブチル O」【日本油脂（株）製の過酸化触媒】	3部
メチルエチルケトン	12部

反応終了後、加熱残分が54%なる酸基を有する樹脂の溶液を得た。

【0095】参考例 3（同上）

反応容器に、「ブレンマー ME-4000」【日本油脂（株）製のモノマー】の30部およびn-ブタノール★

メタクリル酸	18部
スチレン	90部
アクリル酸-2-エチルヘキシル ⁴⁰	33部
メタクリル酸メチル	129部
「パーブチル O」【日本油脂（株）製の過酸化触媒】	3部
n-ブタノール	12部

この混合溶液の15%を、反応容器中の「ブレンマー ME-4000」-n-ブタノール溶液に加え、均一に混合し、90℃まで昇温したのち、残りの混合物を約2時間に亘って滴下した。

【0097】その後も、90℃に保って、5時間のあいだ反応を続行せしめて、酸基を有する樹脂の溶液を得

14

*【0090】

【実施例】次に、本発明を参考例および実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0091】参考例 1（酸基を有する樹脂の調製例）
メチルエチルケトンの200部を反応器に入れ、加熱して80℃にした。次いで、以下に示されるような割合の混合物を、約2時間に亘って滴下した。その間、反応は窒素気流中で行った。

【0092】

参考例 2（同上）

次に示すような割合の混合物を、参考例1と同様にし、滴下し、反応を行った。

【0094】

★の150部を入れ、攪拌しながら、40℃まで加熱し、モノマーを完全に溶解せしめた。

【0096】重合性単量体類混合物を、下記のように調整し、変更した。

た。

実施例 1

本例は、アミン塩型カーボントナーの調製例である。

【0098】参考例1で得た酸基を有する樹脂の溶液200部および「MA-100」【三菱化成工業（株）製のカーボンブラック】11.9部を、「アイガーモータ

(8)

15

ーミル M-250 VSE-EXJ」〔アイガー社製品〕にて、1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノール 12.8部を加え、TKホモミキサーを用いて、2,500RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0099】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、アミン塩型カーボントナーの水分散液を得た。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0100】本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行ったところ、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

【0101】実施例 2

本例は、カルボン酸型カーボントナーの調製例である。実施例1で得た、アミン塩型カーボントナーの水分散液のpHが6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。

【0102】スプレードライヤー法により乾燥せしめて、目的とするカルボン酸型カーボントナーの粉末を得た。本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。

【0103】また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行ったところ、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

実施例 3

本例もまた、カルボン酸型カーボントナーの調製例である。

【0104】参考例2で得た酸基を有する樹脂の溶液200部、メチルエチルケトン65部および「MA-100」5.6部を、「アイガー M-250 VSE-EXJ」にて、1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノール5部を加え、スリーワンモーターを用いて、350RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0105】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤー〔東京理化(株)製の卓上型スプレードライヤー SD-1型を使用〕で乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

16

【0106】本例により得られたカーボントナーの性状値を、第1表に示す。また、このトナーを用いてテスト用チャートの複写を行ったところ、再現性のある画像が得られ、実際の使用に耐え得るものであることが確認された。

【0107】実施例 4

本例もまた、カルボン酸型カーボントナーの調製例である。参考例3で得た酸基を有する樹脂の溶液200部、メチルエチルケトン65部および「MA-100」1

1.9部を「アイガー M-250 VSE-EXJ」にて1時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノールの3.4部を加え、TKホモミキサーを用いて、250RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0108】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0109】コールタールマルチサイザーにより測定した、トナーの平均粒は10.8 μ mであって、5 μ m以上20 μ m以下のトナーは、85.8%なる収率で得られた。

【0110】実施例 5

本例は、磁性トナーの調製例である。参考例1で得た酸基を有する樹脂の溶液200部、メチルエチルケトン65部および「マビコブラック BL-500」〔チタン工業(株)製の四三酸化鉄粉末〕100部を、「アイガー M-250 VSE-EXJ」にて、2時間のあいだ混合せしめたものに、ジメチルアミノエタノール13.5部を加え、スリーワンモーターを用いて、350RPMにて攪拌しながら、水を滴下して転相乳化を行った。

【0111】減圧蒸留により有機溶剤を除去し、液性がpH6となるまで、0.01Nの塩酸水溶液をゆっくり加えた。次いで、これをスプレードライヤーで乾燥せしめて、目的とするトナー粉末を得た。

【0112】コールタールマルチサイザーにより測定した、トナーの平均粒は10 μ mであって、5 μ m以上20 μ m以下のトナーは、80%なる収率で得られた。

【0113】

【表1】

(9)

17

18

第 1 表		実施例 1	実施例 2	実施例 3
着色剤含有量 (%)		10	10	5
粒度 1)	平均粒径 (μm)	8.4	8.4	9.3
	分布			
	有効粒径内粒子量 (%)	87.8	84.0	86.5
帯 2) 3) 電 電 荷 量 (μc / g)	分級後の平均粒子径(μm)		9.4	9.7
	10℃, 30%	A	-18.3	-19.1
		B	-18.5	-20.0
		C	-18.2	-18.2
	25℃, 55%	A	-17.4	-19.6
		B	-24.5	-23.8
		C	-25.5	-25.6
	35℃, 85%	A	-26.1	-23.3
		B	-26.2	-23.5
		C	-31.3	-27.3

【0114】註1) コールタールマルチサイザーにより測定した値である。

【0115】註2) 測定方法としては、トナーの1gと、「TSV-200DC #906074」[パウダーテック(株)製のキャリア]とからなる現像剤を試料とし、この試料を、それぞれ、① 10℃なる低温で、かつ、30%なる低湿の条件、② 常温(25℃)・常湿(55%)の条件、および③ 35℃なる高温で、かつ、85%なる高湿の条件という各環境下に、16時間、放置した。次いで、これをボールミルにより、238RPMで、1時間のあいだチャージ・アップして、帯電量を測定した。この結果を「測定値A」とした。

【0116】同上の試料を、さらに、同上の各環境に、24時間放置した場合についても、帯電量の測定を行った。この結果を「測定値B」とした。

【0117】こうした測定値Bの測定のもの、再び、チャージ・アップを10分間に亘って行い、次いで、帯電量の測定を行った。この結果を「測定値C」とした。

【0118】いずれも、帯電荷電量の単位は、マイクロクーロン(μc)/gである。

註3) 測定に際して、各トナーの5 μm 以上20 μm 以下の粒子は、分級により除去した。

【0119】

【発明の効果】本発明によれば、分散安定剤を含まない、着色剤が均一に粒子内に分散したカプセル型トナー粒子を、従来には無い簡単なプロセスで得ることができる。粒径は実質的に酸基を中和する塩基の量で容易にコントロールされる。また、粒度分布は樹脂の転相乳化という物理化学的な現象を利用しているために、正規分布をなすものが得られる。

【0120】粒子を形成する樹脂は、各種の酸基を樹脂を用いることができるので、帯電特性、流動性、定着性などの所望の特性が得られ易い。着色剤も任意のものが使用できる。本発明によって得られるカプセル型トナー粒子は、粒子表面が樹脂で完全に覆われていることから、着色剤による表面電荷への影響が無く、カラートナーへの対応も容易に為されるものである。

(10)

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平1-302269 (J P, A)
特開 平2-166468 (J P, A)
特開 昭57-23946 (J P, A)
特開 平4-303849 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

G03G 9/08 311